

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 57-188432

(43)Date of publication of application : 19.11.1982

(51)Int.Cl.

C03C 3/08
C03C 3/30

(21)Application number : 56-072253

(71)Applicant :

HOYA CORP
HOYA DENSHI:KK

(22)Date of filing : 15.05.1981

(72)Inventor :

NAKAGAWA KENJI
MIYADE HIDEAKI
UCHIKAWA KIYOSHI
KANEHARA MASABUMI

(54) MANUFACTURE OF HIGH SILICATE GLASS WITH HIGH ULTRAVIOLET TRANSMITTANCE

(57)Abstract:

PURPOSE: To manufacture the titled glass while minimizing the generation of a strain by heat treating borosilicate glass to separate the phase into an acid soluble phase and an acid insoluble phase, treating the phase separated glass with lower and higher concn. mineral acids in 2 stages, and calcining the treated glass.

CONSTITUTION: Borosilicate glass contg. SiO_2 , B_2O_3 and Na_2O as principal components is heated treated to separate the phase into an acid soluble phase rich in B_2O_3 and Na_2O and an acid insoluble phase rich in SiO_2 . The phase separated glass is treated with ≤ 2.5 N mineral acid in the 1st stage to dissolve the acid soluble phase. At this time, by regulating the concn. of the used mineral acid in accordance with the thickness of the glass molding, the quantity of a strain is reduced. The resulting porous glass is further treated with ≥ 2.5 N mineral acid to remove the ultraviolet absorbing component remaining in the glass. After finishing the 2nd stage, the porous glass is calcined by an ordinary method to manufacture high silicate glass with high ultraviolet transmittance.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—188432

⑤ Int. Cl.³

C 03 C 3/08

3/30

識別記号

庁内整理番号

6674—4G

6674—4G

⑬ 公開 昭和57年(1982)11月19日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑭ 紫外線透過率の高い高ケイ酸ガラスの製造法

⑯ 発明者 金原正文

山梨県北巨摩郡長坂町長坂上条
1511の10

⑰ 特 願 昭56—72253

⑱ 出 願 昭56(1981)5月15日

⑲ 発明者 中川賢司

所沢市こぶし町8—22

⑲ 発明者 宮出英明

新座市野寺5—3—23

⑲ 発明者 内川清

荏崎市荏崎町祖母石2086—1

⑰ 出 願 人 株式会社保谷硝子

東京都新宿区中落合2丁目7番
5号

⑰ 出 願 人 株式会社保谷電子

山梨県北巨摩郡長坂町中丸3280

⑳ 代理人 弁理士 朝倉正幸

明 細 書

1. 発明の名称 紫外線透過率の高い高ケイ酸ガラスの製造法

2. 特許請求の範囲

1. SiO_2 、 B_2O_3 および Na_2O を主成分とするホウケイ酸塩ガラスを熱処理することによつて酸に可溶な相と酸に不溶な相とに分相させ、しかる後これを酸で処理することにより酸可溶相を溶出させて多孔質ガラスとし、次いでこの多孔質ガラスを焼成して高ケイ酸ガラスを製造する方法において、前記の酸処理を2.5規定以下の酸を使用する第1工程と、2.5規定以上の酸を使用する第2工程の2工程で行なうことを特徴とする紫外線透過率の高い高ケイ酸ガラスの製造法。

2. 酸処理の第1および第2工程に硫酸、硝酸および塩酸の少なくとも1種を使用する特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. 第1工程で使用する酸濃度を0.5～2規定

とする特許請求の範囲第1項記載の方法。

4. 第2工程で使用する2.5規定以上の酸がリン酸および/または酒石酸を含有する特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は紫外線透過率の高い高ケイ酸ガラスの製法に関する。

SiO_2 、 B_2O_3 および Na_2O を主成分とするホウケイ酸塩ガラスは、一般に熱処理によつて、 B_2O_3 と Na_2O に富む相（酸可溶相）と SiO_2 に富む相（酸不溶相）とに分相する。こうして分相したガラスを硫酸、硝酸、塩酸などの酸で処理すると、酸可溶相が溶出され、 SiO_2 に富む多孔質ガラスが得られ、この多孔質ガラスを焼成することによつて高ケイ酸ガラスが得られることは良く知られている。しかし、こうした高ケイ酸ガラスの製造法においては、酸可溶相の溶出で形成される表面、すなわち多孔質ガラスの表面にガラス損壊の原因

となる歪が生じやすい問題がある。

この歪を減少させる手段としては、低濃度の酸で酸可溶相を溶出させることが有効である旨、大阪工業試験所報告第355号に記載されている。しかしながら、この方法を採用すると多孔質ガラスの歪は確かに減少するものの、高濃度の酸で処理した場合に比較して、最終的に得られる高ケイ酸ガラスの紫外線透過率が低くなるのが通弊である。これは低濃度の酸を用いたのでは Na^+ や Fe^{3+} などの不純物を充分に溶出できないことに原因があると考えられる。

つまり、上述のような従来技術では歪が少なく、しかも紫外線透過率が高い高ケイ酸ガラスを製造することができなかつたのである。

〔本発明は熱処理によつて分相したホウケイ酸ガラスに酸処理を施すにあたり、その酸処理を比較的低濃度の酸を使用する第1工程と比較的高濃度の酸を使用する第2工程で行なうことに

められるが、本発明によれば、この酸処理は2工程で行なわれる。第1工程は歪の発生を最少限にとどめながら、酸可溶相の大部分を溶出させる工程であつて、ここでは2.5規定以下の酸を使用することを要件とするが、余りに低濃度の酸を使用すると、酸可溶相の溶出に長時間を要するので、第1工程で使用する酸の最低濃度は0.5規定程度であることを可とする。酸としては硫酸、硝酸および塩酸の少なくとも1種が使用される。

酸可溶相の溶出に際して生ずる歪の量は、ガラス成形物の肉厚に依存し、歪量は肉厚の増加に伴つて増大する。従つて第1工程で使用する酸の濃度はガラス成形物の肉厚に応じて調整することが好ましく、例えば肉厚4~7 mmのガラスを処理する場合は、酸の濃度を0.5~2.0規定の範囲とするのが適当である。第1工程での処理温度と処理時間は、処理されるガラスの肉厚および使用

より、前述した歪の発生を最少限に抑えながら、紫外線透過率の高い高ケイ酸ガラスを得んとするものである。

而して本発明に係る高ケイ酸ガラスの製造法は、 SiO_2 、 B_2O_3 および Na_2O 主成分とするホウケイ酸塩ガラスを熱処理して酸可溶相と酸不溶相とに分相させた後、これをまず2.5規定以下の酸で処理し、次いで2.5規定以上の酸で処理し、得られた多孔質ガラスを焼成することからなる。

本発明の方法において、原料ガラスには例えば米国特許第2106744号に記載されているようなホウケイ酸塩ガラスが使用可能である。このホウケイ酸塩ガラスは一般には成形物の形で熱処理に付され、酸可溶相と酸不溶相とに分相せしめられる。この熱処理は500~600℃程度の温度で10~150時間程度行なわれるのが通例である。

熱処理によつて分相したホウケイ酸塩ガラスは、次いで酸処理に供せられて酸可溶相が溶出せし

める酸の濃度にもよるが、一般には85~100℃、80~150時間程度の酸処理で酸可溶相の大部分を溶出させることができ、これによつて酸処理の際の歪量を少なくすることができる。尚、酸は酸可溶相の溶出によつて中和されるので、第1工程終了時の酸濃度は常に開始時のそれより低いのが通例である。

第1工程で得られた多孔質ガラスは引き続き第2工程で第2の酸処理を受ける。この第2工程は多孔質ガラス中に残存する紫外線吸収原因を排除する工程であつて、ここでは2.5規定以上の酸を使用することを要件とするが、余りに高濃度である必要はなく、2.5~3.5規定程度の酸が一般には使用される。酸としては第1工程と同様、硫酸、硝酸および塩酸の何れもが使用可能である。第2工程で使用する酸には、リン酸および/または酒石酸を添加することが好ましい。リン酸イオンや酒石酸イオンは、紫外線吸収原因となる鉄

イオンと可溶性の錯イオンを形成するからである。リン酸および／または酒石酸の添加量は、多孔質ガラス中に残存する鉄分の量にもよるが、通常は第2工程で使用する鉄酸の重量基準で0.5~5%の範囲を可とする。第2工程の処理時間と処理温度は、一般に60~100℃、5~15時間程度であつて、これにより紫外線吸収原因が排除された多孔質ガラスを得ることができる。

第2工程を終了した多孔質ガラスは以後これを常法通り焼成すれば、本発明の目的物たる紫外線透過率の高い高ケイ酸ガラスが得られる。

実施例

SiO₂ 62.7%, B₂O₃ 27.1%, Na₂O 8.2%, Al₂O₃ 2.0%, As₂O₃ 0.3% からなる組成（ただしAs₂O₃は外割で添加）のガラスを溶融して150mm×150mm×7mmのガラス板に成形し、このガラス板を560℃で120時間熱処理して分相させた。このガラスには不純物として0.05~0.1%程度のFe₂O₃を含む。

(a) 前記(a)の方法で得た多孔質ガラス板を、1%（重量基準）の酒石酸を添加した90℃の3規定硫酸溶液中に1.0時間保持した後、このガラス板を30℃のイオン交換水で24時間洗浄して多孔質ガラス板を得た。

次に(a)~(d)の各方法で得たそれぞれの多孔質ガラス板を乾燥後、毎時60℃の加熱速度で1100℃まで加熱し、この温度で2時間保持してから室温まで冷却して高ケイ酸ガラスを得た。これらの高ケイ酸ガラス板から厚さ2.4mmの試料を調製し、試料両面を平行に研磨した後、各試料について分光透過率を測定した。測定結果を次表に示す。

高ケイ酸ガラスの分光透過率

光の波長 (nm)	透 過 率 (%)			
	(a)の方法	(b)の方法	(c)の方法	(d)の方法
220	1.0	2.5	2.5	2.5
240	34.0	46.0	46.0	46.0
260	66.0	75.0	75.0	75.0
280	80.0	87.5	87.5	87.5
300	87.5	92.0	92.0	92.0
320	89.5	93.0	93.0	93.0

この分相ガラス板を次の各方法で処理して多孔質ガラスを得た。

(a) 上記の分相ガラス板を95℃に加熱した1.5規定の硫酸溶液中に100時間保持して酸可溶相を溶出させた後、このガラス板を30℃のイオン交換水で24時間洗浄し、多孔質ガラス板を得た。

(b) 上記の分相ガラス板を95℃に加熱した1.5規定の硫酸溶液中に100時間保持して酸可溶相を溶出させた後、80℃に加熱した3規定の硫酸溶液中で24時間保持し、しかる後このガラス板を40℃のイオン交換水で24時間洗浄して多孔質ガラス板を得た。

(c) 前記(a)の方法で得た多孔質ガラス板を、1%（重量基準）の正リン酸を添加した95℃の3規定硫酸溶液中に24時間保持した後、このガラス板を30℃のイオン交換水で10時間洗浄して多孔質ガラス板を得た。

上記に示す通り、本発明の方法によつて比較的低温度の鉄酸で酸可溶相を溶出させ、次いで比較的高濃度の鉄酸にて多孔質ガラスを処理すれば（(b)~(d)の方法参照）、紫外線透過率の高い高ケイ酸ガラスを得ることができる。

株式会社 保谷硝子 外1名
代理人 朝倉正幸